

04.07.03
#2日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日
Date of Application:

2002年 7月17日

出 願 番 号
Application Number:

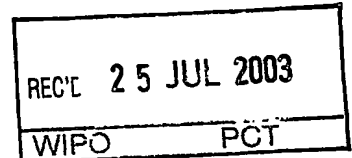
特願2002-208056

[ST.10/C]:

[JP 2002-208056]

出 願 人
Applicant(s):

住友化学工業株式会社

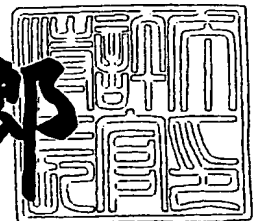


**PRIORITY
DOCUMENT**
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2003年 6月11日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

太田 信一郎



BEST AVAILABLE COPY

出証番号 出証特2003-3045507

【書類名】 特許願

【整理番号】 P154611

【提出日】 平成14年 7月17日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C07C 45/29

【発明者】

 【住所又は居所】 大阪府高槻市塚原2丁目10番1号 住友化学工業株式
 会社内

 【氏名】 南田 龍

【発明者】

 【住所又は居所】 大阪府高槻市塚原2丁目10番1号 住友化学工業株式
 会社内

 【氏名】 萩谷 弘寿

【発明者】

 【住所又は居所】 大阪府高槻市塚原2丁目10番1号 住友化学工業株式
 会社内

 【氏名】 板垣 誠

【特許出願人】

 【識別番号】 000002093

 【氏名又は名称】 住友化学工業株式会社

【代理人】

 【識別番号】 100093285

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 久保山 隆

 【電話番号】 06-6220-3405

【選任した代理人】

 【識別番号】 100094477

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 神野 直美

【電話番号】 06-6220-3405

【選任した代理人】

【識別番号】 100113000

【弁理士】

【氏名又は名称】 中山 亨

【電話番号】 06-6220-3405

【選任した代理人】

【識別番号】 100119471

【弁理士】

【氏名又は名称】 榎本 雅之

【電話番号】 06-6220-3405

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 010238

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0109029

【プルーフの要否】 要

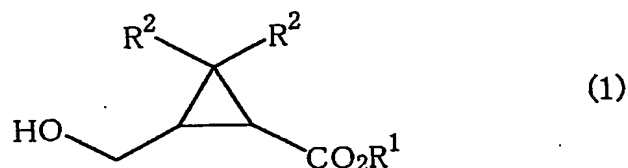
【書類名】明細書

【発明の名称】ホルミルシクロプロパンカルボン酸エステル類の製造方法

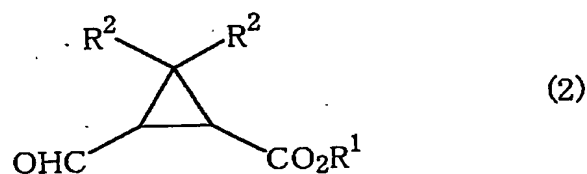
【特許請求の範囲】

【請求項1】

ニトロキシラジカル誘導体の存在下、一般式(1)



(式中、 R^1 はアルキル基、置換されていてもよいアリール基または置換されていてもよいアラルキル基を表わし、 R^2 は水素原子またはメチル基を表わす。)
 で示されるシクロプロパンカルボン酸エステル類と、次亜ハロゲン酸類、亜ハロゲン酸類、過酸、N-ハロスクシンイミドおよびトリクロロイソシアヌル酸からなる群から選ばれる少なくとも一種の酸化剤を反応させることを特徴とする一般式(2)

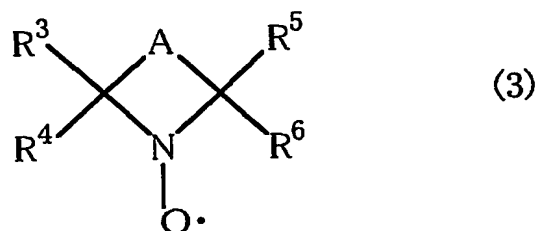


(式中、 R^1 および R^2 は上記と同一の意味を表わす。)

で示されるホルミルシクロプロパンカルボン酸エステル類の製造方法。

【請求項2】

ニトロキシラジカル誘導体が、一般式(3)



(式中、 R^3 、 R^4 、 R^5 および R^6 はそれぞれ同一または相異なって、低級アルキル基、低級アルケニル基、アリール基、アラルキル基またはアシル基を表わす。Aは、 $-\text{CH}_2\text{COCH}_2-$ 、 $-\text{COCH}_2(\text{CH}_2)_n-$ または $-\text{CHXCHY}(\text{CHZ})_n-$ で示される基を表わす。ここで、nは0または1を表わし

、X、YおよびZはそれぞれ同一または相異なって、水素原子、水酸基、ハロゲン原子、アミノ基、アシルアミノ基、カルバモイル基、低級アルコキシ基、低級アルケニルオキシ基、アリールオキシ基、アラルキルオキシ基またはアシルオキシ基を表わす。)

で示されるニトロキシラジカル誘導体である請求項1に記載のホルミルシクロプロパンカルボン酸エステル類の製造方法。

【請求項3】

一般式(3)で示されるニトロキシラジカル誘導体が、2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-1-オキシドである請求項2に記載のホルミルシクロプロパンカルボン酸類の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

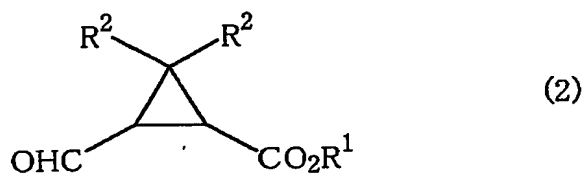
【発明の属する技術分野】

本発明は、ホルミルシクロプロパンカルボン酸エステル類の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

一般式(2)

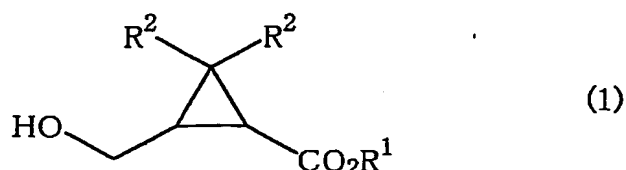


(式中、 R^1 はアルキル基、置換されていてもよいアリール基または置換されていてもよいアラルキル基を表わし、 R^2 は水素原子またはメチル基を表わす。)

で示されるホルミルシクロプロパンカルボン酸エステル類は、例えばピレスロイド化合物の合成中間体等として有用である(例えば特開昭46-24695号公報、米国特許第H49号公報等)。

【0003】

かかる一般式(2)で示されるホルミルシクロプロパンカルボン酸エステル類の製造方法として、一般式(1)



(式中、 R^1 および R^2 は上記と同一の意味を表わす。)

で示されるシクロプロパンカルボン酸エステル類を、クロロクロム酸ピリジニウムで酸化する方法 (Tetrahedron Asymmetry, 6, 683 (1995)) や Swern 酸化する方法 (Tetrahedron, 57, 6083 (2001)) 等が知られているが、クロロクロム酸ピリジニウムで酸化する方法は、重金属を含む試剤を用いているため、廃棄物処理の点で問題があり、Swern 酸化する方法は、反応熱が大きい、温度制御が難しく、さらに悪臭物質であるジメチルスルフィドが副生するという問題があり、いずれも工業的に十分満足し得る方法とは言えなかった。

【0004】

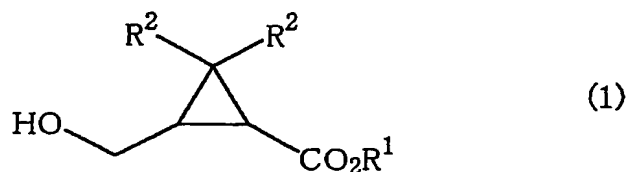
【発明が解決しようとする課題】

このような状況のもと、本発明者らは、工業的に有利に、一般式 (1) で示されるシクロプロパンカルボン酸エステル類を酸化して、一般式 (2) で示されるホルミルシクロプロパンカルボン酸エステル類を製造する方法について鋭意検討したところ、ニトロキシラジカル誘導体の存在下に、一般式 (1) で示されるシクロプロパンカルボン酸エステル類と、次亜ハロゲン酸類、亜ハロゲン酸類、過酸、N-ハロスクシンイミドおよびトリクロロイソシアヌル酸からなる群から選ばれる少なくとも一種の酸化剤を反応させることにより、収率よく目的とする一般式 (2) で示されるホルミルシクロプロパンカルボン酸エステル類を得ることができるを見出し、本発明に至った。

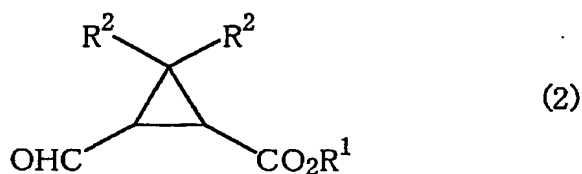
【0005】

【課題を解決するための手段】

すなわち本発明は、ニトロキシラジカル誘導体の存在下、一般式 (1)



(式中、 R^1 はアルキル基、置換されていてもよいアリール基または置換されていてもよいアラルキル基を表わし、 R^2 は水素原子またはメチル基を表わす。)
 で示されるシクロプロパンカルボン酸エステル類と次亜ハロゲン酸類、亜ハロゲン酸類、過酸、 N -ハロスクシンイミドおよびトリクロロイソシアヌル酸からなる群から選ばれる少なくとも一種の酸化剤を反応させることを特徴とする一般式
 (2)

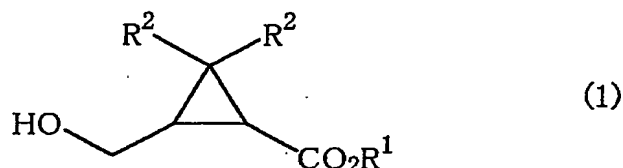


(式中、 R^1 および R^2 は上記と同一の意味を表わす。)
 で示されるホルミルシクロプロパンカルボン酸エステル類の製造方法を提供するものである。

【0006】

【発明の実施の形態】

一般式 (1)



で示されるシクロプロパンカルボン酸エステル類（以下、シクロプロパンカルボン酸エステル類 (1) と略記する。）の式中、 R^1 はアルキル基、置換されていてもよいアリール基または置換されていてもよいアラルキル基を表わす。

【0007】

アルキル基としては、例えばメチル基、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、イソブチル基、 sec -ブチル基、 $tert$ -ブチル基、 n -ペンチル基、 n -ヘキシル基、シクロヘキシル基、 n -ヘプチル基、 n -オクチル基、 n -デシル基、メンチル基等の直鎖状、分枝鎖状もしくは環状の炭素数 1～15 のアルキル基が挙げられる。

【0008】

置換されていてもよいアリール基としては、例えばフェニル基、ナフチル基等

の無置換のアリール基およびこれらアリール基の芳香環の一つまたは二つ以上の水素原子が、例えば上記したアルキル基、例えばフッ素原子、塩素原子等のハロゲン原子、例えばメトキシ基、エトキシ基等のアルコキシ基、例えばフェニル基等のアリール基、例えばフェノキシ基等のアリールオキシ基、例えばカルボメトキシ基等のカルボアルコキシ基等の置換基で置換された、例えば4-メチルフェニル基、2, 6-ジ(tert-ブチル)-4-メチルフェニル基、4-フェニルオキシフェニル基等が挙げられる。

【0009】

置換されていてもよいアラルキル基としては、上記したアルキル基と上記した置換されていてもよいアリール基とから構成されるものが挙げられ、例えばベンジル基、4-メトキシベンジル基、3-フェノキシベンジル基、2, 3, 5, 6-テトラフルオロベンジル基、2, 3, 5, 6-テトラフルオロ-4-メチルベンジル基、2, 3, 5, 6-テトラフルオロ-4-メトキシメチルベンジル基等が挙げられる。

【0010】

かかるシクロプロパンカルボン酸エステル類(1)としては、例えば2-(ヒドロキシメチル)シクロプロパンカルボン酸メチル、2-(ヒドロキシメチル)シクロプロパンカルボン酸エチル、2-(ヒドロキシメチル)シクロプロパンカルボン酸(n-プロピル)、2-(ヒドロキシメチル)シクロプロパンカルボン酸イソプロピル、2-(ヒドロキシメチル)シクロプロパンカルボン酸(n-ブチル)、2-(ヒドロキシメチル)シクロプロパンカルボン酸イソブチル、2-(ヒドロキシメチル)シクロプロパンカルボン酸(sec-ブチル)、2-(ヒドロキシメチル)シクロプロパンカルボン酸(tert-ブチル)、2-(ヒドロキシメチル)シクロプロパンカルボン酸(n-ペンチル)、2-(ヒドロキシメチル)シクロプロパンカルボン酸(n-ヘキシル)、2-(ヒドロキシメチル)シクロプロパンカルボン酸シクロヘキシル、

【0011】

2-(ヒドロキシメチル)シクロプロパンカルボン酸(n-ヘプチル)、2-(ヒドロキシメチル)シクロプロパンカルボン酸(n-オクチル)、2-(ヒドロ

キシメチル) シクロプロパンカルボン酸 (n-デシル)、2-(ヒドロキシメチル) シクロプロパンカルボン酸メンチル、2-(ヒドロキシメチル) シクロプロパンカルボン酸 [2, 6-ジ (tert-ブチル) -4-メチルフェニル]、2-(ヒドロキシメチル) シクロプロパンカルボン酸ベンジル、2-(ヒドロキシメチル) シクロプロパンカルボン酸 (4-メトキシベンジル)、2-(ヒドロキシメチル) シクロプロパンカルボン酸 (3-フェノキシベンジル)、2-(ヒドロキシメチル) シクロプロパンカルボン酸 (2, 3, 5, 6-テトラフルオロ-4-メトキシメチルベンジル)、

【0012】

3-(ヒドロキシメチル)-2, 2-ジメチルシクロプロパンカルボン酸メチル、3-(ヒドロキシメチル)-2, 2-ジメチルシクロプロパンカルボン酸エチル、3-(ヒドロキシメチル)-2, 2-ジメチルシクロプロパンカルボン酸 (n-プロピル)、3-(ヒドロキシメチル)-2, 2-ジメチルシクロプロパンカルボン酸イソプロピル、3-(ヒドロキシメチル)-2, 2-ジメチルシクロプロパンカルボン酸 (n-ブチル)、3-(ヒドロキシメチル)-2, 2-ジメチルシクロプロパンカルボン酸イソブチル、3-(ヒドロキシメチル)-2, 2-ジメチルシクロプロパンカルボン酸 (sec-ブチル)、3-(ヒドロキシメチル)-2, 2-ジメチルシクロプロパンカルボン酸 (tert-ブチル)、3-(ヒドロキシメチル)-2, 2-ジメチルシクロプロパンカルボン酸 (n-ペンチル)、3-(ヒドロキシメチル)-2, 2-ジメチルシクロプロパンカルボン酸 (n-ヘキシル)、3-(ヒドロキシメチル)-2, 2-ジメチルシクロプロパンカルボン酸シクロヘキシル、

【0013】

3-(ヒドロキシメチル)-2, 2-ジメチルシクロプロパンカルボン酸 (n-ヘプチル)、3-(ヒドロキシメチル)-2, 2-ジメチルシクロプロパンカルボン酸 (n-オクチル)、3-(ヒドロキシメチル)-2, 2-ジメチルシクロプロパンカルボン酸 (n-デシル)、3-(ヒドロキシメチル)-2, 2-ジメチルシクロプロパンカルボン酸メンチル、3-(ヒドロキシメチル)-2, 2-ジメチルシクロプロパンカルボン酸 [2, 6-ジ (tert-ブチル) -4-メ

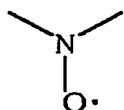
チルフェニル]、3-(ヒドロキシメチル)-2,2-ジメチルシクロプロパンカルボン酸ベンジル、3-(ヒドロキシメチル)-2,2-ジメチルシクロプロパンカルボン酸(4-メトキシベンジル)、3-(ヒドロキシメチル)-2,2-ジメチルシクロプロパンカルボン酸(3-フェノキシベンジル)、3-(ヒドロキシメチル)-2,2-ジメチルシクロプロパンカルボン酸(2,3,5,6-テトラフルオロ-4-メトキシメチルベンジル)等が挙げられる。

【0014】

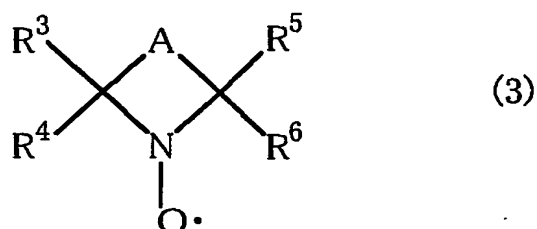
かかるシクロプロパンカルボン酸エステル類(1)には、 $-\text{CO}_2\text{R}^1$ で示される基と $-\text{CH}_2\text{OH}$ で示される基とが、シクロプロパン環平面に対して、同じ側にあるシス体と反対側にあるトランス体の二種が存在するが、本発明には、シス体もしくはトランス体のいずれか一方を用いてもよいし、シス体およびトランス体の混合物を用いてもよい。また、シクロプロパンカルボン酸エステル類(1)は、二つの不斉炭素を有しているため、四つの光学異性体が存在するが、本発明には、いずれか一つの光学異性体を用いてもよいし、二つ以上の光学異性体の混合物を用いてもよい。

【0015】

ニトロキシラジカル誘導体としては、その分子内に、



で示される構造を有し、且つ、前記構造中の窒素原子の α 位に水素原子を有しないものであればよく、好ましくは一般式(3)



(式中、 R^3 、 R^4 、 R^5 および R^6 はそれぞれ同一または相異なって、低級アルキル基、低級アルケニル基、アリール基、アラルキル基またはアシル基を表わす。Aは、 $-\text{CH}_2\text{COCH}_2-$ 、 $-\text{COCH}_2(\text{CH}_2)_n-$ または $-\text{CHXCHY}(\text{CHZ})_n-$ で示される基を表わす。ここで、nは0または1を表わし

、X、YおよびZはそれぞれ同一または相異なって、水素原子、水酸基、ハロゲン原子、アミノ基、アシルアミノ基、カルバモイル基、低級アルコキシ基、低級アルケニルオキシ基、アリールオキシ基、アラルキルオキシ基またはアシルオキシ基を表わす。)

で示されるニトロキシラジカル誘導体が挙げられる。

【0016】

低級アルキル基としては、例えばメチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、*n*-ペンチル基、ネオペンチル基、シクロペンチル基、*n*-ヘキシル基、シクロヘキシル基等の直鎖状、分枝鎖状もしくは環状の炭素数1~6のアルキル基が挙げられる。低級アルケニル基としては、例えばビニル基、アリル基、イソプロペニル基、4-ペンテニル基、5-ヘキセニル基等の直鎖状もしくは分枝鎖状の炭素数1~6のアルケニル基が挙げられる。

【0017】

アリール基としては、例えばフェニル基、ナフチル基等が挙げられ、アラルキル基としては、例えばベンジル基、フェニルエチル基、ジフェニルメチル基、フェニルプロピル基等が挙げられる。アシル基としては、例えばホルミル基、アセチル基、プロピオニル基、ブチリル基、バレイル基、ピバロイル基、ベンゾイル基等の脂肪族または芳香族アシル基が挙げられる。

【0018】

ハロゲン原子としては、例えばフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等が挙げられる。アシルアミノ基としては、例えばアセチルアミノ基、ベンゾイルアミノ基等の脂肪族もしくは芳香族アシル基で置換されたアミノ基が挙げられる。

【0019】

低級アルコキシ基としては、上記した低級アルキル基と酸素原子とから構成されるもの、例えばメトキシ基、エトキシ基、*n*-プロポキシ基、イソプロポキシ基、*n*-ブトキシ基、*sec*-ブトキシ基、*tert*-ブトキシ基、*n*-ペンチルオキシ基、*n*-ヘキシルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基等の直鎖状、分枝

鎖状もしくは環状の炭素数 1～6 のアルコキシ基が挙げられる。

【0020】

低級アルケニルオキシ基としては、上記した低級アルケニル基と酸素原子とから構成されるもの、例えばビニルオキシ基、アリルオキシ基、イソプロペニルオキシ基、4-ペンテニルオキシ基、5-ヘキセニルオキシ基等の直鎖状もしくは分枝鎖状の炭素数 1～6 のアルケニルオキシ基が挙げられる。

【0021】

アリールオキシ基としては、上記したアリール基と酸素原子とから構成されるもの、例えばフェノキシ基等が挙げられる。アラルキルオキシ基としては、上記したアラルキル基と酸素原子とから構成されるもの、例えばベンジルオキシ基、フェニルエチルオキシ基等が挙げられる。アシルオキシ基としては、上記したアシル基と酸素原子とから構成されるもの、例えばアセトキシ基、プロピオニルオキシ基、ベンゾイルオキシ基等が挙げられる。

【0022】

かかるニトロキシラジカル誘導体としては、例えば 2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-1-オキシル、4-アセトキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-1-オキシル、4-プロピオニルオキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-1-オキシル、4-ベンゾイルオキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-1-オキシル、4-メトキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-1-オキシル、4-エトキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-1-オキシル、4-ベンジルオキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-1-オキシル、4-アセトアミド-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-1-オキシル、4-オキソ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-1-オキシル、2, 2, 5, 5-テトラメチルピロリジン-1-オキシル等が挙げられる。

【0023】

かかるニトロキシラジカル誘導体は、市販されているものを用いてもよいし、例えば特開 2002-145861 公報等の公知の方法に準じて製造したものを用いてもよい。

【0024】

また、ニトロキシラジカル誘導体は、そのまま用いてもよいし、後述する溶媒に溶解もしくは懸濁させて用いてもよい。

【0025】

ニトロキシラジカル誘導体の使用量は、シクロプロパンカルボン酸エステル類(1)に対して、通常0.01~10mol%程度であるが、反応性や経済性を考慮すると、0.2mol%~1mol%程度が好ましい。

【0026】

本発明には、次亜ハロゲン酸類、亜ハロゲン酸類、過酸、N-ハロスクシンイミドおよびトリクロロイソシアヌル酸からなる群から選ばれる少なくとも一種の酸化剤（以下、酸化剤と略記する。）が用いられる。

【0027】

次亜ハロゲン酸類としては、例えば次亜塩素酸、次亜臭素酸、次亜塩素酸ナトリウム、次亜塩素酸カリウム、次亜塩素酸カルシウム、次亜臭素酸ナトリウム等が挙げられる。亜ハロゲン酸類としては、例えば亜塩素酸、亜臭素酸、亜塩素酸ナトリウム等が挙げられる。過酸としては、例えば過酢酸、m-クロロ過安息香酸等が挙げられる。N-ハロスクシンイミドとしては、例えばN-クロロスクシンイミド、N-ブロモスクシンイミド等が挙げられる。

【0028】

かかる酸化剤は、それぞれ単独で用いてもよいし、混合して用いてもよい。また、そのまま用いてもよいし、例えば水溶液として用いてもよい。

【0029】

かかる酸化剤の使用量は、あまり多いと副反応が進行しやすいため、シクロプロパンカルボン酸エステル類(1)に対して、通常0.5~2.5モル倍、好ましくは0.75~1.8モル倍である。

【0030】

本反応は、通常ニトロキシラジカル、シクロプロパンカルボン酸エステル類(1)および酸化剤を、接触、混合させることにより実施され、その混合順序は特に制限されない。

【 0 0 3 1 】

また、酸化剤とともに、例えば鉱酸、有機酸、炭酸水素塩、リン酸塩等を併用することが好ましく、その使用量は、酸化剤に対して、通常1～30モル%、好ましくは5～25モル%である。鉱酸としては、例えば塩酸、硫酸、リン酸、ホウ酸等が挙げられ、有機酸としては、例えば酢酸、プロピオン酸、安息香酸、p-トルエンスルホン酸等が挙げられる。炭酸水素塩としては、例えば炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム等のアルカリ金属炭酸水素塩が挙げられ、リン酸塩としては、例えばリン酸二水素カリウム、リン酸水素二カリウム、リン酸二水素ナトリウム、リン酸水素二ナトリウム等のアルカリ金属リン酸塩が挙げられる。かかる鉱酸、有機酸、炭酸水素塩、リン酸等は、そのまま用いてもよいし、例えば水溶液として用いてもよい。

【 0 0 3 2 】

本反応は、例えばシクロプロパンカルボン酸エステル類(1)が液体である場合には、無溶媒で実施してもよいが、通常は溶媒の存在下で実施される。溶媒としては、反応に不活性な溶媒であれば特に制限されず、例えばトルエン、キシレン、メシチレン等の芳香族炭化水素系溶媒、例えばジクロロメタン、クロロホルム、四塩化炭素、1,2-ジクロロエタン等のハロゲン化炭化水素系溶媒、例えばジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、メチルtert-ブチルエーテル等のエーテル系溶媒、例えばメチルイソブチルケトン、メチルtert-ブチルケトン等のケトン系溶媒、水等の単独または混合溶媒が挙げられる。かかる溶媒の使用量は、特に制限されない。

【 0 0 3 3 】

反応温度は、通常-5℃～50℃である。

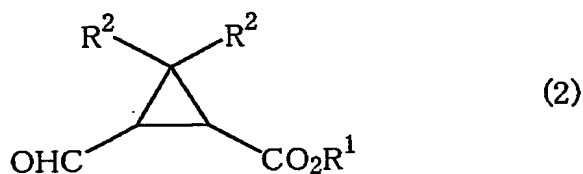
【 0 0 3 4 】

また、溶媒として、例えば水と水に不溶の有機溶媒を用いたとき等の水と有機溶媒の二相系で反応を実施する場合は、相間移動触媒を反応系に共存させてもよい。相間移動触媒としては、例えばテトラ(n-ブチル)アンモニウムブロミド、テトラ(n-ブチル)アンモニウムクロリド、ベンジルトリエチルアンモニウムクロリド、テトラエチルアンモニウムクロリド等の第四級アンモニウムハロゲ

ン化物等が挙げられる。

【0035】

反応終了後、例えば反応液中に残存する酸化剤を、例えばチオ硫酸ナトリウム等の還元剤で分解処理した後、必要に応じて水および／または水に不溶の有機溶媒を加え、抽出処理することにより、目的とする一般式(2)



(式中、 R^1 および R^2 は上記と同一の意味を表わす。)

で示されるホルミルシクロプロパンカルボン酸エステル類(以下、ホルミルシクロプロパンカルボン酸エステル類(2)と略記する。)を含む有機層が得られ、該有機層を濃縮処理することにより、ホルミルシクロプロパンカルボン酸エステル類(2)を取り出すことができる。取り出したホルミルシクロプロパンカルボン酸エステル類(2)は、例えば蒸留、カラムクロマトグラフィー等の通常の精製手段により、さらに精製してもよい。

【0036】

シクロプロパンカルボン酸エステル類(1)として、光学活性体を用いた場合には、その立体配置が保持されたホルミルシクロプロパンカルボン酸エステル類(2)の光学活性体が得られる。

【0037】

かくして得られるホルミルシクロプロパンカルボン酸エステル類(2)としては、例えば2-ホルミルシクロプロパンカルボン酸メチル、2-ホルミルシクロプロパンカルボン酸エチル、2-ホルミルシクロプロパンカルボン酸(n-プロピル)、2-ホルミルシクロプロパンカルボン酸イソプロピル、2-ホルミルシクロプロパンカルボン酸(n-ブチル)、2-ホルミルシクロプロパンカルボン酸イソブチル、2-ホルミルシクロプロパンカルボン酸(sec-ブチル)、2-ホルミルシクロプロパンカルボン酸(tert-ブチル)、2-ホルミルシクロプロパンカルボン酸(n-ペンチル)、2-ホルミルシクロプロパンカルボン酸(n-ヘキシル)、2-ホルミルシクロプロパンカルボン酸シクロヘキシル、

2-ホルミルシクロプロパンカルボン酸 (n-ヘプチル)、2-ホルミルシクロプロパンカルボン酸 (n-オクチル)、2-ホルミルシクロプロパンカルボン酸 (n-デシル)、2-ホルミルシクロプロパンカルボン酸メンチル、2-ホルミルシクロプロパンカルボン酸 [2, 6-ジ (tert-ブチル) -4-メチルフェニル]、2-ホルミルシクロプロパンカルボン酸ベンジル、2-ホルミルシクロプロパンカルボン酸 (4-メトキシベンジル)、2-ホルミルシクロプロパンカルボン酸 (3-フェノキシベンジル)、2-ホルミルシクロプロパンカルボン酸 (2, 3, 5, 6-テトラフルオロ-4-メトキシメチルベンジル)、

【0038】

2, 2-ジメチル-3-ホルミルシクロプロパンカルボン酸メチル、2, 2-ジメチル-3-ホルミルシクロプロパンカルボン酸エチル、2, 2-ジメチル-3-ホルミルシクロプロパンカルボン酸 (n-プロピル)、2, 2-ジメチル-3-ホルミルシクロプロパンカルボン酸イソプロピル、2, 2-ジメチル-3-ホルミルシクロプロパンカルボン酸 (n-ブチル)、2, 2-ジメチル-3-ホルミルシクロプロパンカルボン酸イソブチル、2, 2-ジメチル-3-ホルミルシクロプロパンカルボン酸 (sec-ブチル)、2, 2-ジメチル-3-ホルミルシクロプロパンカルボン酸 (tert-ブチル)、2, 2-ジメチル-3-ホルミルシクロプロパンカルボン酸 (n-ペンチル)、2, 2-ジメチル-3-ホルミルシクロプロパンカルボン酸 (n-ヘキシル)、2, 2-ジメチル-3-ホルミルシクロプロパンカルボン酸シクロヘキシル、2, 2-ジメチル-3-ホルミルシクロプロパンカルボン酸 (n-ヘプチル)、2, 2-ジメチル-3-ホルミルシクロプロパンカルボン酸 (n-オクチル)、2, 2-ジメチル-3-ホルミルシクロプロパンカルボン酸 (n-デシル)、2, 2-ジメチル-3-ホルミルシクロプロパンカルボン酸メンチル、2, 2-ジメチル-3-ホルミルシクロプロパンカルボン酸 [2, 6-ジ (tert-ブチル) -4-メチルフェニル]、2, 2-ジメチル-3-ホルミルシクロプロパンカルボン酸ベンジル、2, 2-ジメチル-3-ホルミルシクロプロパンカルボン酸 (4-メトキシベンジル)、2, 2-ジメチル-3-ホルミルシクロプロパンカルボン酸 (3-フェノキシベンジル)、2, 2-ジメチル-3-ホルミルシクロプロパンカルボン酸 (2, 3

， 5， 6-テトラフルオロ-4-メトキシメチルベンジル) 等が挙げられる。

【0039】

【実施例】

以下、実施例によりさらに詳細に本発明を説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。なお、分析には、ガスクロマトグラフィー分析法（内部標準法）を用いた。

【0040】

実施例 1

50 ml シュレンク管に、2， 2-ジメチル-3-（ヒドロキシメチル）シクロプロパンカルボン酸エチル 172 mg、トルエン 9.2 g および水 0.18 g を加え、さらにリン酸水素二カリウム 20 mg および 2， 2， 6， 6-テトラメチルピペリジン-1-オキシル 16 mg を加え、攪拌しながら、内温 0℃ に冷却した。これに、攪拌しながら、12 重量% 次亜塩素酸ナトリウム水溶液 931 mg を 2 時間かけて滴下した。滴下終了後、同温度で 30 分攪拌、保持した後、反応液に、5 重量% チオ硫酸ナトリウム水溶液 1 mL を加え、5 分間攪拌した。静置後、分液処理し、2， 2-ジメチル-3-ホルミルシクロプロパンカルボン酸エチルを含む有機層を得た。収率：94 %。

【0041】

実施例 2

実施例 1 において、リン酸水素二カリウム 20 mg に代えて、炭酸水素ナトリウム 13 mg を用いた以外は、実施例 1 と同様に実施して、2， 2-ジメチル-3-ホルミルシクロプロパンカルボン酸エチルを含む有機層を得た。収率：90 %。

【0042】

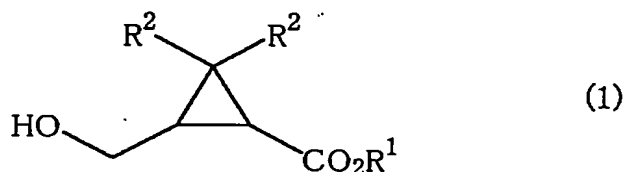
【発明の効果】

本発明の方法によれば、反応後の面倒な後処理もなく、また悪臭物質の副生もなく、ホルミルシクロプロパンカルボン酸エステル類を収率よく製造することができるため、工業的に有利である。

【書類名】 要約書

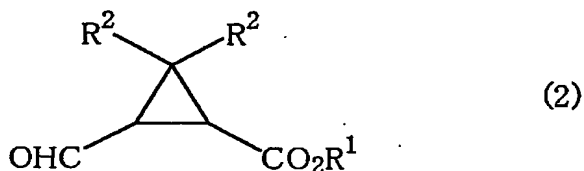
【要約】

【課題】 工業的に有利に、一般式 (1)



(式中、 R^1 はアルキル基等を表わし、 R^2 はメチル基等を表わす。)

で示されるシクロプロパンカルボン酸エステル類を酸化して、一般式 (2)



(式中、 R^1 および R^2 は上記と同一の意味を表わす。)

で示されるホルミルシクロプロパンカルボン酸エステル類を製造する方法

【解決手段】 ニトロキシラジカル誘導体の存在下、一般式 (1) で示されるシクロプロパンカルボン酸エステル類と、次亜ハロゲン酸類、亜ハロゲン酸類、過酸、N-ハロスクシンイミドおよびトリクロロイソシアヌル酸からなる群から選ばれる少なくとも一種の酸化剤を反応させることを特徴とする一般式 (2) で示されるホルミルシクロプロパンカルボン酸エステル類の製造方法。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歷 情 報

識別番号 [000002093]

1. 変更年月日 1990年 8月28日
[変更理由] 新規登録
住 所 大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号
氏 名 住友化学工業株式会社
2. 変更年月日 2003年 5月 8日
[変更理由] 名称変更
住 所 大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号
氏 名 住友化学工業株式会社

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☐ **BLACK BORDERS**

☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**

☐ **FADED TEXT OR DRAWING**

☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**

☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**

☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**

☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**

☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**

☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**

☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.